

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-189317

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/097  
G03G 9/08  
G03G 9/087

(21)Application number : 2000-388777

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : KITANI RYUJI  
OMURA TAKESHI  
UCHIDA MASAFUMI

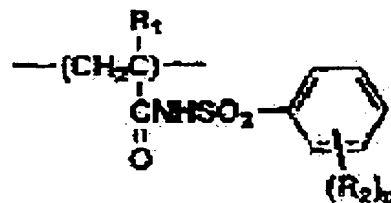
## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having a high image density, a good transfer rate and good quality feeling of halftone even at a high temperature and high humidity and at a low temperature and low humidity, less liable to cause a fog, the collapse of letters and a toner spent and also having good various characteristics such as fixability, and to provide a method for producing the toner.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner containing a bonding resin and a colorant, an electric charge controlling resin having repeating units of formula (1) is contained.

— 一般式(1) —



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-189317

(P2002-189317A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

2 H 0 0 5

9/08

3 4 4

9/087

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 30 頁)

(21)出願番号 特願2000-388777(P2000-388777)

(71)出願人 000001270

(22)出願日 平成12年12月21日(2000. 12. 21)

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 木谷 龍二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 内田 雅文

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AB06 AB07 CA04 DA01

EA03 EA05 EA06 EA10

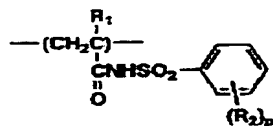
(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び、その製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高温高湿下、低温低湿下でも画像濃度が高く、転写率、ハーフトーンの質感等が良好であり、かぶり発生、文字潰れ、トナースペントが少なく、また、定着時の諸特性が良好な静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

一般式(1)

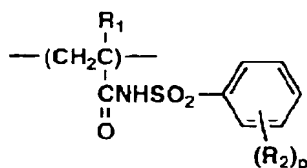


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【化1】

## 一般式(1)

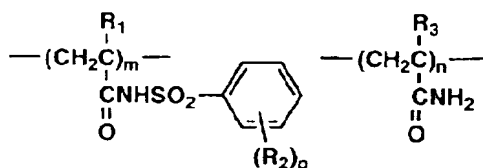


〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を表す。pは、0～5の整数を表す。〕

【請求項2】 少なくとも、結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【化2】

## 一般式(2)



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、pは各々、前記一般式(1)と同義である。R<sub>3</sub>は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を表す。m、nは共重合比を表し、m+n=1である。〕

【請求項3】 荷電制御性樹脂の構成成分として、スチレン系単量体またはアクリル系単量体を用いられていることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 GPC（ゲルパーミエーション）測定で規定される、荷電制御性樹脂のピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000であり、且つ、軟化点が105～220℃、ガラス転移点が48～95℃であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解し、着色剤と共に分散した後、懸濁重合法を用いてトナー粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解し、着色剤と共に分散した後、懸濁重合法を用いてトナー粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナ

ーの製造方法。

【請求項7】 請求項5または6に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中に分散させた荷電制御性樹脂粒子の存在下において、該樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程を経て、前記樹脂粒子中に該荷電制御性樹脂粒子を分散含有させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中に分散させた荷電制御性樹脂粒子の存在下において、該樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程を経て、前記樹脂粒子中に該荷電制御性樹脂粒子を分散含有させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 荷電制御性樹脂粒子が乳化重合法により得られたことを特徴とする請求項8または9に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 荷電制御性樹脂粒子の平均粒径が0.05～1.0μmであることを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 水系媒体中で重合性単量体を重合して得られる樹脂粒子が、多段重合法により調製され、且つ、少なくともコア層（中心部ともいう）、中間層、最外層からなる多層構成を有し、且つ、少なくとも該コア層または該中間層が離型剤を含むことを離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子であることを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 請求項8～12のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、荷電制御性樹脂を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合して荷電制御性複合樹脂粒子を調製し、該荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集、融着させ、前記水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項15】 荷電制御性樹脂を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合して荷電制御性複合樹脂粒子を調製し、該荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集、融着させ、前記水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項16】 請求項14または15に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、荷電制御性樹脂と離型剤を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合し、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を得たのち、該離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集させ、該水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項18】 荷電制御性樹脂と離型剤を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合し、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を得たのち、該離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集させ、該水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項19】 請求項17または18に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該樹脂粒子の分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に前記荷電制御性樹脂の層を形成させる工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項21】 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該樹脂粒子の分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に前記荷電制御性樹脂の層を形成させる工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項22】 請求項20または21に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項23】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性複合樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に荷電制御性複合樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項24】 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性複合樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に荷電制御性

複合樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項25】 請求項23または24に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項26】 請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に離型剤含有荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に離型剤含有荷電制御性樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項27】 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に離型剤含有荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に離型剤含有荷電制御性樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項28】 請求項26または27に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項29】 静電荷像現像用トナーの個数平均粒径が3～8 $\mu\text{m}$ であり、形状係数が1.2～1.6の範囲にある該静電荷像現像用トナー粒子が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～4、7、13、16、19、22、25及び28のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項30】 静電荷像現像用トナーが有彩色トナーを含有し、且つ、該有彩色トナーの個数平均粒径が3～8 $\mu\text{m}$ であり、該有彩色トナー粒子の中で、角がない粒子が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～4、7、13、16、19、22、25、28及び29のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項31】 静電荷像現像用トナー粒子の粒径をD( $\mu\text{m}$ )とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数( $m_1$ )と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数( $m_2$ )との和( $M$ )が70%以上であることを特徴とする請求項1～4、7、13、16、19、22、25、28～30のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項32】 静電荷像現像用トナーに残留する界面活性剤が1～1000ppm、2価または3価金属元素を250～20000ppm含有することを特徴とする請求項1～4、7、13、16、19、22、25、28～31のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項33】 請求項1～4のいずれか1項の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、結着樹脂、着色剤、離型剤、および荷電制御性樹脂を有機溶剤中に溶解または分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒化する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項34】 結着樹脂、着色剤、離型剤、および荷電制御性樹脂を有機溶剤中に溶解または分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒化する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項35】 請求項33または34に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナー及び、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の静電荷像現像用トナーにおいては、荷電制御剤は、概して抵抗が低く、高温高湿環境下で帯電量が低下しやすく、かぶり上昇、転写率低下等の問題点があった。従来公知の荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム塩化合物及び、2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体等が広く用いられているが、それらの荷電制御剤は概して低分子量化合物であるため、静電荷像現像用トナーから離脱して、キャリアなどの帯電部材を汚染する問題があった。

【0003】これを解決するため、特開2000-258995号に記載のような荷電制御技術として、高分子量化した樹脂からなる荷電制御剤、即ち、荷電制御性樹脂が提案されているが、開示された荷電制御性樹脂は吸湿性を有し、帯電量が低下しやすいものであり、静電荷像現像用トナーから離脱するといった前述の低分子量の荷電制御剤の有する問題を十分に解決したものではなかった。

【0004】また、通常静電荷像現像用トナーの結着樹脂は定着特性を考慮して設計されるが、熱物性の異なる荷電制御性樹脂が静電荷像現像用トナーに導入されることで定着性が著しく低下する等の問題があった。

【0005】この様に、荷電制御性樹脂をもってしても従来の低分子量の荷電制御剤にとって代わるまでには至らず、上記のような問題点の解決が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境の影響に依存することのない荷電制御性樹脂を含有させたトナーを完成させることにより、高温高湿下、低温低湿下でも画像濃度が高く、転写率、ハーフトーンの質感等が良好であり、かぶり発生、文字潰れ、トナースペン

トが少なく、また、定着時の諸特性が良好な静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記の項目1～35によって達成された。

【0008】1. 少なくとも、結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記一般式

(1) で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0009】2. 少なくとも、結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記一般式

(2) で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0010】3. 荷電制御性樹脂の構成成分として、スチレン系単量体またはアクリル系単量体が用いられていることを特徴とする前記1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【0011】4. GPC（ゲルパーミエーション）測定で規定される、荷電制御性樹脂のピークまたはショルダー分子量が1,000～50,000であり、且つ、軟化点が105～220℃、ガラス転移点が48～95℃であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0012】5. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解し、着色剤と共に分散した後、懸濁重合法を用いてトナー粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0013】6. 重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解し、着色剤と共に分散した後、懸濁重合法を用いてトナー粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0014】7. 前記5または6に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0015】8. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中に分散させた荷電制御性樹脂粒子の存在下において、該樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程を経て、前記樹脂粒子中に該荷電制御性樹脂粒子を分散含有させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0016】9. 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中に分散させた荷電制御性樹脂粒子の存在下において、該樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程を経て、前記樹脂粒子中に該荷電制御性樹脂粒子を分散含有させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0017】10. 荷電制御性樹脂粒子が乳化重合法に

より得られたことを特徴とする前記8または9に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0018】11. 荷電制御性樹脂粒子の平均粒径が0.05～1.0 $\mu$ mであることを特徴とする前記8～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0019】12. 水系媒体中で重合性単量体を重合して得られる樹脂粒子が、多段重合法により調製され、且つ、少なくともコア層（中心部ともいう）、中間層、最外層からなる多層構成を有し、且つ、少なくとも該コア層または該中間層が離型剤を含むことを離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子であることを特徴とする前記8～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0020】13. 前記8～12のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0021】14. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、荷電制御性樹脂を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合して荷電制御性複合樹脂粒子を調製し、該荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集、融着させ、前記水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0022】15. 荷電制御性樹脂を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合して荷電制御性複合樹脂粒子を調製し、該荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集、融着させ、前記水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0023】16. 前記14または15に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0024】17. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、荷電制御性樹脂と離型剤を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合し、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を得たのち、該離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集させ、該水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0025】18. 荷電制御性樹脂と離型剤を重合性単量体中に溶解し、水系媒体中で重合し、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を得たのち、該離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子と、該水系媒体中に分散させた着色剤とを共に塩析、凝集させ、該水系媒体より分離、乾燥する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0026】19. 前記17または18に記載の製造方

法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0027】20. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該樹脂粒子の分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に前記荷電制御性樹脂の層を形成させる工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0028】21. 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該樹脂粒子の分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に前記荷電制御性樹脂の層を形成させる工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0029】22. 前記20または21に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0030】23. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性複合樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に荷電制御性複合樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0031】24. 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に荷電制御性複合樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に荷電制御性複合樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0032】25. 前記23または24に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0033】26. 前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に離型剤含有荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に離型剤含有荷電制御性樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0034】27. 水系媒体中で重合性単量体を重合して樹脂粒子の分散液を調製し、該水系媒体中において、該分散液を塩析、凝集して得た前記樹脂粒子に離型剤含有荷電制御性樹脂を後添加し、前記樹脂粒子の表面に離型剤含有荷電制御性樹脂層を形成する工程を経て製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方

法。

【0035】28. 前記26または27に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0036】29. 静電荷像現像用トナーの個数平均粒径が $3\sim 8\mu\text{m}$ であり、形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にある該静電荷像現像用トナー粒子が65個数%以上であることを特徴とする前記1～4、7、13、16、19、22、25及び28のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0037】30. 静電荷像現像用トナーが有彩色トナーを含有し、且つ、該有彩色トナーの個数平均粒径が $3\sim 8\mu\text{m}$ であり、該有彩色トナー粒子の中で、角がない粒子が50個数%以上であることを特徴とする前記1～4、7、13、16、19、22、25、28及び29のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0038】31. 静電荷像現像用トナー粒子の粒径を $D(\mu\text{m})$ とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数( $m_1$ )と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数( $m_2$ )との和( $M$ )が70%以上であることを特徴とする前記1～4、7、13、16、19、22、25、28～30のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0039】32. 静電荷像現像用トナーに残留する界面活性剤が $1\sim 1000\text{ppm}$ 、2価または3価金属元素を $250\sim 20000\text{ppm}$ 含有することを特徴とする前記1～4、7、13、16、19、22、25、28～31のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0040】33. 前記1～4のいずれか1項の静電荷像現像用トナーの製造するにあたり、結着樹脂、着色剤、離型剤、および荷電制御性樹脂を有機溶剤中に溶解または分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒化する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0041】34. 結着樹脂、着色剤、離型剤、および荷電制御性樹脂を有機溶剤中に溶解または分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒化する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0042】35. 前記33または34に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0043】以下、本発明を詳細に説明する。上記記載のような、荷電制御剤を含有する従来公知の静電荷像現像用トナーの問題点は、荷電制御性樹脂をトナー粒子に含有させる手段として特定の工程を経ることを特徴とす

る本発明の製造方法により得られた静電荷像現像用トナーを用いることによって達成された。

【0044】本発明においては、従来公知の荷電制御性樹脂も特定の工程を通してトナー粒子に組み込むので、従来公知の荷電制御性樹脂を用いることが出来るが、本発明に記載の効果を更に好ましく得るためには、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を用いることが好ましい。

【0045】本発明の製造方法により製造された静電荷像現像用トナー、そして前記一般式(1)で表される荷電制御性樹脂を用いることにより、従来の荷電制御剤の問題点である、高温高湿条件下での帯電量の低下、かぶり、転写率低下を解決し、且つ、従来の荷電制御性樹脂の問題点、即ち、吸湿性、帯電量低下や、更に、トナーからの離脱等の問題点を解決する事が出来た。

【0046】本発明の静電荷像現像用トナーに係る荷電制御性樹脂について説明する。本発明に係る荷電制御性樹脂とは、樹脂を構成する繰り返し単位の中に、トナー粒子の帯電性を制御する荷電制御機能を有する繰り返し単位を持たせることにより、樹脂そのものに荷電制御機能を付与したものであり、具体的には、請求項1に記載のような、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂が好ましい。

【0047】前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、直鎖または分岐を有するもののいずれも用いることができ、具体的には、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

【0048】前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂を製造するために用いられる単量体としては、スルホン化されたアクリル酸アミド、トシル化されたメタクリルアミド等が好ましく用いられる。

【0049】また、請求項2に記載のように前記一般式(1)と前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する荷電制御性樹脂も本発明では好ましく用いられる。

【0050】前記一般式(2)において、 $R_3$ で表される炭素原子数1～4のアルキル基は、前記一般式(1)の $R_1$ 、 $R_2$ と同義である。

【0051】前記一般式(2)で表される繰り返し単位を形成するために、樹脂合成時に用いられる単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド等が好ましく用いられる。

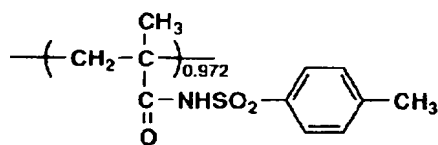
【0052】前記一般式(1)で表される繰り返し単位と前記一般式(2)で表される繰り返し単位の組み合わせとしては、上記記載の単量体を組み合わせて用いることが出来るが、中でもスルホン化されたアクリルアミドとメタクリルアミドとの共重合体が好ましく、更に好ましく用いられるのは、トシル化されたメタクリルアミ

ドとメタクリルアミドの共重合体である。

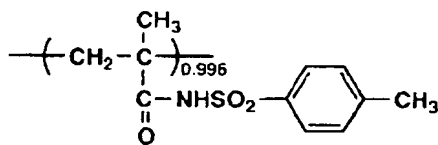
【0053】また、前記一般式(1)の繰り返し単位と一般式(2)で表される繰り返し単位の好ましい共重合比は、0.95:0.05~0.999:0.001が好ましく、0.980:0.002~0.997:0.003が特に好ましい。

【0054】また、請求項3に記載のように、前記一般式(1)、(2)で各々、表される繰り返し単位以外に、スチレン系単量体(スチレン等)やアクリル酸、アルキル(C1~C4)アクリレート、アルキル(C1~C4)メタクリレートなどのアクリル系単量体との共重

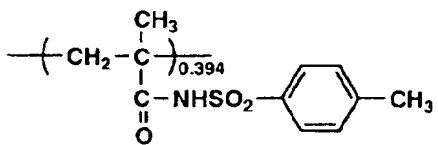
A1



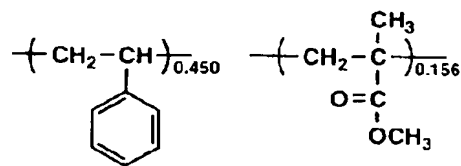
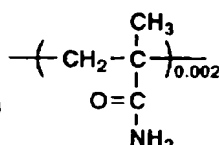
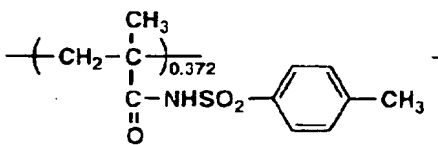
B1



B2



B3



【0058】上記記載の荷電性制御樹脂の合成においては、前記一般式(1)で表される繰り返し単位の作製に用いられる単量体の合成はアクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸アミド類、メタクリル酸アミド類

50

合体も本発明に係る荷電制御性樹脂として好ましく用いられる。

【0055】前記一般式(1)、前記一般式(2)と上記記載のスチレン系単量体またはアクリル系単量との共重合比は、299:1:700~890:10:100が好ましく、更に好ましくは、347:3:650~742:8:250である。

【0056】以下に本発明に係る荷電制御性樹脂の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0057】

【化3】

を、公知のピリジン溶媒法、または特開2000-219669号に開示される如き、トリエチルアミン、N-ジメチルアルキルアミン触媒を用いることで合成できる。



【0059】本発明に係る荷電制御性樹脂は、上記のようにして作製した単量体を重合及び／または他の単量体と共に共重合させることにより作製することができる。

【0060】重合法としては、ラジカル重合法が好ましく用いられる。重合開始剤としては、過硫酸塩、アゾビス系化合物等の重合開始剤や必要に応じて、四塩化炭素、チオール化合物等の連鎖移動剤を加え、目的の分子量になるように調整することが出来る。

【0061】本発明に係る荷電制御性樹脂は、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法のいずれでも製造できる。静電荷像現像用トナー中に均一に分散し、帯電量分布をシャープにし、静電荷像現像用トナーからの荷電制御性樹脂離脱を防止する観点から荷電制御性樹脂粒子の平均粒径は、0.1～1.0 $\mu$ mが好ましく、粒径のそろった荷電制御性樹脂粒子を得るためには乳化重合法が好ましく用いられる。上記の荷電制御性樹脂粒子の平均粒径は、通常用いられる粒径測定装置により測定されるものでよく、平均粒径の測定値としては、体積平均粒径、個数平均粒径、重量平均粒径のいずれで表される数値を用いることができる。

【0062】荷電制御性樹脂の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めた静電荷像現像用トナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されないが、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲で用いられる。好ましくは、1～5質量部の範囲がよい。

【0063】荷電制御性樹脂の分子量としては、定着性を損なわない観点から、またキャリアなど帯電部材への汚染を防止する観点から、ピークあるいはショルダー分子30 量が1,000～50,000が好ましく、且つ、熱特性としては、軟化点が105～220℃、ガラス転移点が48～95℃であることが好ましい。

【0064】ここで、ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定され、軟化点はフローテスターで測定できる。さらに、ピークあるいはショルダー分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される。GPC測定の条件は後述する、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の分子量分布測定と同様な測定機器、並びに測定条件下に行われる。

【0065】GPC（ゲルパーミエーション）で規定される、数平均分子量（ $M_n$ ）で600～50000、重量平均分子量（ $M_w$ ）で1000～60000のものが好ましい。さらに、分子量分布としては、 $M_w/M_n$ が1.1～1.0が好ましい。

【0066】本発明においては、従来公知の荷電制御性樹脂も併用して用いてもよい。従来公知の荷電制御性樹脂としては、具体的には、アンモニウム塩などのイオン性官能基を有するイオン性単量体、たとえば、N、N-ジエチル-N-メチル-2-（メタクリロイルオキシ）

エチルアンモニウム・p-トルエンスルホン酸基を有する重合性単量体と、このような単量体と共重合可能な単量体、たとえば、スチレンなどのスチレン系単量体や、アクリル酸、アルキル（C1～C4）アクリレート、アルキル（C1～C4）メタクリレートなどのアクリル系単量体とを共重合させることにより得られる樹脂が挙げられる。

【0067】また、カルボキシル基、フェノール性水酸基、ナフトール性水酸基、スルホン酸基、アミノ基、4級アンモニウム塩等の帯電性官能基を有する樹脂も用いることができる。

【0068】本発明に係る荷電制御性複合樹脂粒子、荷電制御性樹脂を含有する被覆層について説明する。

【0069】本発明に係る荷電制御性樹脂を含有する、複合樹脂粒子（荷電制御性複合樹脂粒子ともいう）または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、および荷電制御性樹脂粒子を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油溶性重合開始剤を用いても良い。

【0070】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

【0071】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0072】なお、荷電制御性樹脂を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。

【0073】本発明に係る離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子について説明する。離型剤および荷電制御性樹脂粒子を含有する離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子または離型剤含有荷電制御性複合樹脂被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤、およ

び荷電制御性樹脂粒子を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法を挙げることができ、本発明の効果をより発揮することができ好ましい。尚、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油溶性重合開始剤を用いても良い。

【0074】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中（水系媒体中）にて単量体を乳化重合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒の樹脂粒子を調製し、本発明に係る荷電制御性樹脂粒子を添加し、その後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造することができる。

【0075】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法としては、懸濁重合法が好ましく用いられる。具体的には、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解させ、着色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用し静電荷像現像用トナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明の静電荷像現像用トナーを調製する。なお、本発明に用いられる「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0076】また、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法として樹脂粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させて調製する方法、乳化重合法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されないが、例えば、特開平5-265252号、同6-329947号、同9-15904号等に示す方法を挙げることができる。

【0077】即ち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上塩析、凝集、融着させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明の静電荷像現像用トナーを

形成できる。尚、ここにおいて凝集剤と同時にアルコールなど水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

【0078】本発明においては、下記に示すような工程を経て製造された静電荷像現像用トナーが本発明に記載の効果をj得る観点から好ましく用いられる。

【0079】（A）荷電制御性樹脂を後添加し、樹脂粒子（核体粒子ともいう）の表面に付着もしくは、樹脂粒子の表面を被覆したことを特徴とする静電荷像現像用トナー

（B）荷電制御性複合樹脂を後添加し、樹脂粒子（核体粒子ともいう）の表面に付着もしくは、樹脂粒子の表面を被覆したことを特徴とする静電荷像現像用トナー

（C）離型剤含有荷電制御性樹脂を後添加し、樹脂粒子（核体粒子ともいう）の表面に付着もしくは、樹脂粒子の表面を被覆したことを特徴とする静電荷像現像用トナー

ここで、上記記載の核体粒子とは複合樹脂粒子のコア部（中心部）を形成する粒子のことであり、具体的には上記記載のように水系媒体中で樹脂粒子を塩析／融着、カプセリングすることによって形成される。

【0080】上記の（A）、（B）及び（C）で記載した静電荷像現像用トナーは、トナー粒子表面に着色剤が露出せず、更に、トナー粒子の表面形状を円滑化することにより、荷電制御層をトナー表面に集中することで、荷電制御性樹脂が静電荷像現像用トナー溶融特性に影響を与えることがないため、良好な定着性を示す。

【0081】請求項12に記載の複合樹脂を用いての本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

【0082】本発明に係る複合樹脂粒子は少なくともコア層（中心層、中心部ともいう）、中間層、最外層からなる多層構成を有するが、最外層以外の領域、例えば、コア層、中間層等に離型剤が含有されていることが特徴である。

【0083】請求項12に記載の静電荷像現像用トナーは、以下に示す製造工程を経て製造される。

【0084】（a）離型剤が最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）

（b）複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて静電荷像現像用トナー粒子を得る塩析／融着工程（II）

（c）静電荷像現像用トナー粒子の分散系から当該静電荷像現像用トナー粒子を濾別し、当該静電荷像現像用トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程  
（d）洗浄処理された静電荷像現像用トナー粒子を乾燥する乾燥工程、

（e）乾燥処理された静電荷像現像用トナー粒子に外添剤を添加する工程

以下、各工程について、詳細に説明する。

【0085】〔多段重合工程（I）〕多段重合工程

(I) は、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0086】本発明においては、製造の安定性および得られる静電荷像現像用トナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【0087】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0088】〈二段重合法〉二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0089】この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤を単量体Lに溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体（例えば、界面活性剤水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【0090】次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第2段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【0091】〈三段重合法〉三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0092】この方法を具体的に説明すると、まず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）に添加するとともに、上記水系媒体中に、離型剤を単量体Mに溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、離型剤を含有する樹脂（単量体Mの重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂—中間分子量樹脂）の分散液を調製する。

【0093】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第3段重合）することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することができ好ましい。

【0094】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製造方法においては、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの特徴である。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子（核粒子）または被覆層（中間層）を形成する

際に、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【0095】本発明でいう水系媒体とは、水50～100質量%と水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0096】離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができ、本発明の効果をより発揮することができ好ましい。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油性重合開始剤を用いても良い。

【0097】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

【0098】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0099】なお、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子（核粒子）または被覆層であって、離型剤を含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0100】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0101】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

【0102】また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

〔塩析／融着工程（II）〕この塩析／融着工程（II）は、前記多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）の静電荷像現像用トナー粒子を得る工程である。

【0103】ここで、塩析、融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時にに行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0104】この塩析／融着工程（II）では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0105】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

【0106】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0107】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上に加熱することが必要である。

【0108】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、（ $T_g+10$ ）～（ $T_g+50$ ℃）とされ、特に好ましくは（ $T_g+15$ ）～（ $T_g+40$ ℃）とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0109】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られた静電荷像現像用トナー粒子の分散系から当該静電荷像現像用トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別された静電荷像現像用トナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0110】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルター

プレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0111】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理された静電荷像現像用トナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0112】乾燥処理された静電荷像現像用トナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0113】なお、乾燥処理された静電荷像現像用トナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0114】本発明の静電荷像現像用トナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されることが好ましい。

【0115】このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることはない。このため、本発明の静電荷像現像用トナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、静電荷像現像用トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0116】また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られる静電荷像現像用トナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該静電荷像現像用トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0117】さらに、得られる静電荷像現像用トナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このような静電荷像現像用トナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質である静電荷像現像用トナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0118】次に、静電荷像現像用トナー製造工程で用いられる各構成因子について、詳細に説明する。

【0119】（重合性単量体）本発明に用いられる樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性

単量体が用いられる。また、下記するごとく酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有するモノマーを少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0120】(1)疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0121】具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0122】ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0123】アクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0124】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0125】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0126】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0127】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0128】(2)架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコール

ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0129】(3)酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a)カルボキシル基(-COOH)を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物及び(b)スルホン基(-SO<sub>3</sub>H)を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0130】(a)の-COO基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのNa、Zn等の金属塩類等を挙げることができる。

【0131】(b)の-SO<sub>3</sub>H基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、そのNa塩等を挙げることができる。

【0132】(c)塩基性極性基を有するモノマー塩基性極性基を有するモノマーとしては、(I)アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(II)(メタ)アクリル酸アミド或いは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(III)Nを環員として有する複素環基で置換されたビニール化合物及び(IV)N、N-ジアリルアルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(i)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が塩基性極性基を有するモノマーとして好ましい。

【0133】(i)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0134】(II)の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができ

る。

【0135】(III)のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

【0136】(IV)のN、N-ジアリールアルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0137】本発明に用いられる重合開始剤について説明する。本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（例えば、4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が達成でき好ましい。

【0138】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0139】本発明に用いられる連鎖移動剤について説明する。分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープである静電荷像現像用トナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れるため好ましく用いられ、好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。このうち、静電荷像現像用トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点で、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが、特に好ましい。

【0140】本発明に用いられる界面活性剤について説

明する。前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。

【0141】イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0142】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレンオキシサイド、ポリプロピレンオキシサイド、ポリプロピレンオキシサイドとポリエチレンオキシサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0143】本発明において、これら界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または他の目的で使用してもよい。

【0144】本発明においては、トナーの帯電保持機能を良好な状態に保ち、高温高質下でのカブリ発生を抑え、転写性向上の観点から、また、低温低湿下での帯電量上昇を抑え、現像量を安定化させるという観点から、上記記載の界面活性剤の本発明の静電荷像現像用トナー中の含有量としては、1~1000ppmが好ましく、更に好ましくは5~500ppmであり、特に好ましくは7~100ppmである。

【0145】本発明で用いられる凝集剤について説明する。本発明で用いられる凝集剤は、金属塩の中から選択されるものが好ましい。

【0146】金属塩としては、一価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガ、銅等の二価の金属塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属塩等が挙げられる。

【0147】これら金属塩の具体的な例を以下に示す。

一価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、二価の金属の金属塩として塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。三価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択される。一般的には一価の金属塩より二価の金属塩のほうが臨界凝集濃度（凝析値或いは凝析点）が小さく、更に三価の金属塩の臨界凝集濃度は小さい。

【0148】本発明で言う臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著高分子化学17, 601

(1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ 電位を測定し、 $\zeta$ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0149】本発明では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0150】本発明における凝集剤たる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0151】本発明においては、トナー粒子への過剰帯電を抑え、均一な帯電性を付与するという観点から、特に環境に対して帯電性を安定化し、維持する為に、本発明の静電荷像現像用トナーは、上記に記載の金属元素（形態として、金属、金属イオン等が挙げられる）をトナー中に250～20000ppm含有することが好ましく、更に好ましくは800～5000ppmである。

【0152】また、本発明においては、凝集剤に用いる2価（3価）の金属元素と後述する凝集停止剤として加える1価の金属元素の合計値が350～35000ppmであることが好ましい。

【0153】トナー中の金属イオン残存量の測定は、蛍光X線分析装置「システム3270型」〔理学電気工業（株）製〕を用いて、凝集剤として用いられる金属塩の金属種（例えば、塩化カルシウムに由来するカルシウム等）から発する蛍光X線強度を測定することによって求めることができる。具体的な測定法としては、凝集剤金属塩の含有割合が既知のトナーを複数用意し、各トナー5gをペレット化し、凝集剤金属塩の含有割合（質量ppm）と、当該金属塩の金属種からの蛍光X線強度（ピ

ーク強度）との関係（検量線）を測定する。次いで、凝集剤金属塩の含有割合を測定すべきトナー（試料）を同様にペレット化し、凝集剤金属塩の金属種からの蛍光X線強度を測定し、含有割合すなわち「トナー中の金属イオン残存量」を求めることが出来る。

【0154】（静電荷像現像用トナーの分子量分布）本発明の静電荷像現像用トナーは、ピークまたは肩が100,000～1,000,000、および1,000～50,000に存在することが好ましく、さらにピークまたは肩が100,000～1,000,000、25,000～150,000及び1,000～50,000に存在することがさらに好ましい。

【0155】樹脂粒子の分子量は、100,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000から50,000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましい。さらに好ましくは、ピーク分子量で15,000～100,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。

【0156】静電荷像現像用トナーあるいは樹脂の分子量測定方法は、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定がよい。

【0157】すなわち、測定試料0.5～5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1.0ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45～0.50 $\mu$ mのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1.0mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100 $\mu$ l注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。又、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、あるいはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0158】本発明の静電荷像現像用トナー粒子について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーの粒径は、個数平均粒径で3～10 $\mu$ mであることが好ましく、更に好ましくは3～8 $\mu$ mとされる。この粒径は、静電荷像現像用トナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）

の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0159】個数平均粒径が3～10 μmであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きい静電荷像現像用トナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0160】静電荷像現像用トナーの個数平均粒径は、コールターカウンターT A-11、コールターマルチサイザー、SLAD1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0161】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては、100 μmのものを用いて、2 μm以上（例えば2～40 μm）の静電荷像現像用トナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0162】〈静電荷像現像用トナー粒子の好ましい形状係数の範囲〉本発明の静電荷像現像用トナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、静電荷像現像用トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0163】

形状係数 =  $\left( \frac{\text{最大径}}{2} \right)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

ここに、最大径とは、静電荷像現像用トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、静電荷像現像用トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍に静電荷像現像用トナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個の静電荷像現像用トナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0164】本発明の静電荷像現像用トナーは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが好ましく、さらに好ましくは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が70個数%以上である。

【0165】この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0166】また、前記構成の（16）においては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが必要であり、好ましくは、70個数%以上である。

【0167】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.0～1.6、または1.2～1.6にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.0～1.6、または1.2～1.6に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0168】本発明の静電荷像現像用トナーとしては、静電荷像現像用トナー粒子の粒径をD（μm）とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数（m1）と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる静電荷像現像用トナー粒子の相対度数（m2）との和（M）が70%以上である静電荷像現像用トナーであることが好ましい。

【0169】相対度数（m1）と相対度数（m2）との和（M）が70%以上であることにより、静電荷像現像用トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該静電荷像現像用トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0170】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD（D：個々の静電荷像現像用トナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（0～0.23：0.23～0.46：0.46～0.69：0.69～0.92：0.92～1.15：1.15～1.38：1.38～1.61：1.61～1.84：1.84～2.07：2.07～2.30：2.30～2.53：2.53～2.76・・・）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/0ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0171】〔測定条件〕

1：アパーチャー：100 μm

2：サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕50～100 mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20 mgを加える。この



系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0172】本発明に係る『角のないトナー粒子』について図1を用いて説明する。本発明に係るトナーにおいては、トナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは、70個数%以上である。

【0173】角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、転写されたトナー層（粉体層）の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0174】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図1(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0175】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0176】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0177】本発明の静電荷像現像用トナーの好ましい製造方法について説明する。

<樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒>本発明の好ましい製造法の一例である。

【0178】結着樹脂を可溶させる有機溶媒中に結着樹

脂、荷電制御性樹脂、着色剤、離型剤を溶解または分散して油性成分を調製する工程と、該油性成分を水系媒体中に分散させた状態から静電荷像現像用トナーを造粒する工程とを有する静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0179】結着樹脂を可溶化させる有機溶媒中に結着樹脂、着色剤、およびワックスを溶解・分散して油性成分を調製する工程とは、結着樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、および離型剤を結着樹脂を可溶化させる有機溶媒中に混合分散する工程である。

【0180】結着樹脂を可溶化させる有機溶媒としては、一般の有機溶媒が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類があげられるが、この中でも、樹脂の溶解性、脱溶剤性の点で、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が好ましい。また、これらは単独で使用してもよく、混合して使用してもよい。油性成分を水性媒体中に分散させた状態から静電荷像現像用トナーを造粒する工程とは、前記工程で調整された油性成分を水性媒体中に分散させた状態から固化させて粒子を作製し、これを乾燥させて静電荷像現像用トナーを得る工程である。

【0181】粒子作製方法としては、前記結着性樹脂、前記荷電制御性樹脂、前記着色剤、前記離型剤、その他の材料を溶媒に溶解分散させてなる溶液を、水系媒体中で懸濁分散し、その後前記溶媒を除去する方法、前記溶液に水性の貧溶媒を加えることにより粒子を析出させる方法、前記結着樹脂、前記荷電制御性樹脂、前記着色剤、前記離型剤、その他の材料を含む加熱融溶物を水系媒体中で溶融分散し、その後冷却して粒子を形成する方法、重合性単量体、前記着色剤、離型剤、その他の材料を含む混合液を水系媒体中で懸濁分散し、その後前記単量体を重合させる方法などが挙げられる。

【0182】前記水性媒体としては、主として水が用いられるが、水溶性溶媒を混合しても構わない。さらに分散剤を添加することが粒径分布上好ましい。分散剤としては、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、シリカ、セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸などが挙げられる。分散剤の量は、母液100質量部に対して、0~20質量部が好ましい。粒子作製のための攪拌方法としては、剪断を加えることが望ましく、ホモジナイザー、コロイドミル、ディゾルバー、などが用いられる。

【0183】乾燥には、通気乾燥装置、噴霧乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、流動層乾燥装置、伝熱加熱型乾燥装置、凍結乾燥装置などが知られており、いずれも用いることができる。

【0184】本発明に係る結着樹脂（バインダーともいう）について説明する。本発明に係る結着樹脂を製造するために、重合性単量体として使用されるものは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0185】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル

ホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0186】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンペルオキサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキサイド、*t*-ブチルヒドロペルオキサイド、ジ-*t*-ブチルペルオキサイド、ジクミルペルオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキサイド、ラウロイルペルオキサイド、2, 2-ビス(4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(*t*-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化合物系重合開始剤や過酸化合物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることができる。また、乳化重合法を用いる場合には水性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0187】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0188】本発明に係る結着樹脂としては、ガラス転移点が20~90℃、軟化点が80~220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定され、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。

更に、これら樹脂としてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量が数平均分子量（ $M_n$ ）で1000～100000、重量平均分子量（ $M_w$ ）で2000～1000000のもの好ましい。さらに、分子量分布として、 $M_w/M_n$ が1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

【0189】本発明の静電荷像現像用トナーの構成成分として用いられる着色剤について説明する。

【0190】本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析、融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0191】黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0192】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0193】磁性静電荷像現像用トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、静電荷像現像用トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0194】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0195】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0196】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー

15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0197】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0198】また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【0199】これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。また、顔料の添加量は、重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0200】本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものをを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTO P等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクトAL-M」等

が挙げられる。

【0201】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5質量%とされる。

【0202】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0203】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0204】（離型剤）本発明に使用される静電荷像現像用トナーは、離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中に於いて融着させた静電荷像現像用トナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に離型剤が分散された静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0205】本発明の静電荷像現像用トナーでは、離型剤として、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等が好ましく、特に好ましくは、下記式で表されるエステル系化合物である。

【0206】 $R^1-(OCO-R^2)_n$ 式中、 $n$ は1～4の整数、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4である。 $R^1$ 、 $R^2$ は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。 $R^1$ は、炭素数1～40、好ましくは1～20、さらに好ましくは2～5がよい。 $R^2$ は、炭素数1～40、好ましくは16～30、さらに好ましくは18～26がよい。

【0207】以下、代表的な化合物の例を示すが本発明はこれらに限定されない。

【0208】

【化4】

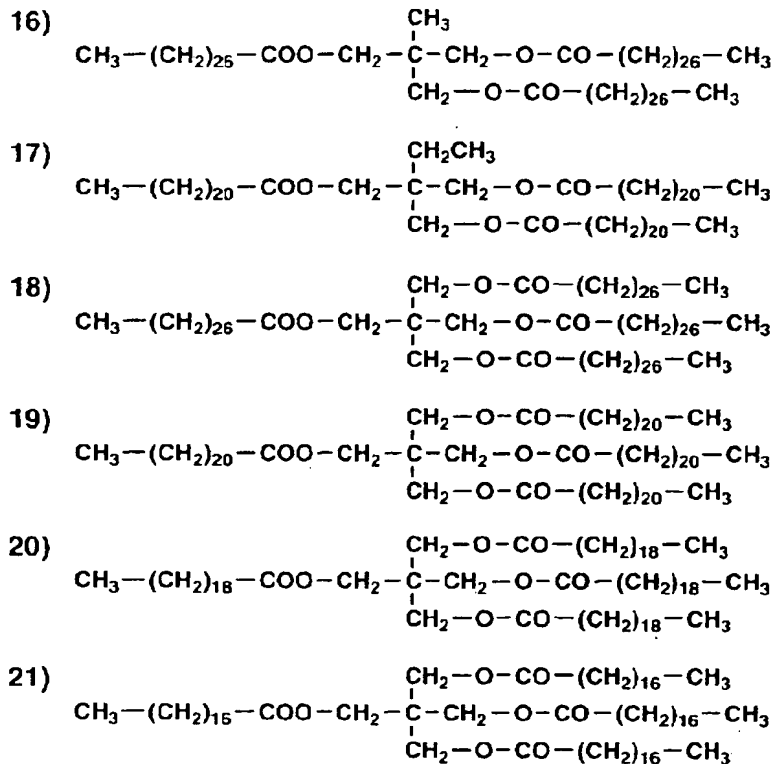
37

38

- 1)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9) 
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15) 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0209】

【化5】



【0210】上記化合物の添加量は、静電荷像現像用トナー全体に対し1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0211】本発明の静電荷像現像用トナーでは、ミニエマルジョン重合により樹脂粒子中に上記離型剤を内包させ、着色粒子とともに塩析、融着させて調製することが好ましい。

【0212】本発明に用いられる外添剤について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーには、流動性の改良やクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0213】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0214】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル（株）製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト（株）製のHV K-2150、H-200、キャボット（株）製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0215】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル（株）製の市販品T-805、T-604、テイカ（株）製の市販品MT-100S、MT-1

00B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン（株）製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産（株）製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

30 【0216】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル（株）製の市販品RFY-C、C-604、石原産業（株）製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0217】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

40 【0218】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガ、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リノール酸亜

鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0219】外添剤の添加量としては、静電荷像現像用トナーに対して0.1～5質量%程度であることが好ましい。

【0220】〈外添剤の添加工程〉この工程は、乾燥処理された静電荷像現像用トナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0221】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、  
10 ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0222】本発明に用いられる現像剤について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0223】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいは静電荷像現像用トナー中に0.1～0.5μm程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0224】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の  
20 従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その平均粒径としては15～100μm、より好ましくは25～80μmのものがよい。

【0225】キャリアの平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPAT  
30 EC)社製)により測定することができる。

【0226】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0227】(画像形成方法)本発明の静電荷像現像用トナーは、静電荷像現像用トナー像が形成された画像形成支持体を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法(本発明の画像形成方法)に好適に使用される。

【0228】図1は、本発明の静電荷像現像用トナーを用いた画像形成方法において使用する定着装置の一例を

示す断面図であり、図1に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加圧ローラー20とを備えている。なお、図1において、Tは転写紙(画像形成支持体)上に形成された静電荷像現像用トナー像である。

【0229】加熱ローラー10は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層12が芯金11の表面に形成されており、線状ヒーターよりなる加熱部材13を内包している。

【0230】芯金11は、金属から構成され、その内径は10～70mmとされる。芯金11を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【0231】芯金11の肉厚は0.1～1.5mmとされ、省エネルギーの要請(薄肉化)と、強度(構成材料に依存)とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8mmとする必要がある。

【0232】被覆層12を構成するフッ素樹脂としては、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)およびPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)などを例示することができる。

【0233】フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みは10～500μmとされ、好ましくは20～400μmとされる。

【0234】フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みが10μm未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500μmを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部に静電荷像現像用トナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【0235】また、被覆層12を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコーンゴムおよびシリコーンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。

【0236】被覆層12を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。

【0237】また、弾性体からなる被覆層12の厚みは0.1～3.0mmとされ、好ましくは0.1～2.0mmとされる。

【0238】被覆層12を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および当該被覆層12の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果(例えば、平滑化された界面の静電荷像現像用トナー層による色再現性の向上効果)を発揮することができない。

【0239】加熱部材13としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。加圧ローラー20は、弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなる。被覆層22を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層12を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0240】被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは70°未満、更に好ましくは60°未満とされる。

【0241】また、被覆層22の厚みは0.1~30mmとされ、好ましくは0.1~20mmとされる。

【0242】被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0243】芯金21を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0244】加熱ローラー10と加圧ローラー20との当接荷重(総荷重)としては、通常40~350Nとされ、好ましくは50~300N、さらに好ましくは50~250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度(芯金11の肉厚)を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0245】また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては4~10mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は $0.6 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることが好ましい。

【0246】図1に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度(加熱ローラー10の表面温度)が150~210℃とされ、定着線速が80~640mm/secとされる。

【0247】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー(加熱ローラー)に供給する方式として、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェッジ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。

【0248】シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1~100Pa・sのものが好適に使用される。

【0249】但し、本発明による効果は、シリコンオ

イルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量はA4用紙1枚当たり2mg以下とすることが好ましい。

【0250】シリコンオイルの供給量をA4用紙1枚当たり2mg以下とすることにより、定着後の転写紙(画像支持体)に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しずらさがなく、加筆性が損なわれることはない。

【0251】また、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電極の汚染などの問題を回避することができる。

【0252】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置(ローラー間)に転写紙(A4サイズの白紙)を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化( $\Delta w$ )を測定して算出される( $\Delta w/100$ )。

【0253】

【実施例】以下、実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0254】実施例1

《荷電制御性樹脂粒子の製造例》

(荷電制御性樹脂A1の製造：溶液重合法)

(単量体合成：N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド)メタクリルアミド(130質量部)のピリジン(870質量部)溶液に、0~5℃で攪拌しながらp-トルエンスルホニルクロライド(286質量部)を徐々に加えた。反応混合液を同温度で1時間攪拌した後、水に注ぎ、エーテルで2回抽出した。有機層を1モル/リットル塩酸水で3回、飽和食塩水で順次洗い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥した後、溶媒を減圧除去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=20:1)で精製し、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド(110質量部)を得た。

【0255】(荷電制御性樹脂合成：溶液重合法)上記で合成したN-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド99質量部およびメタクリルアミド1質量部を、ジメチルホルムアミド(DMF)中で還流下、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として8時間共重合した。

【0256】次いで、DMFを減圧乾燥機により除去したのち、ハンマーミルおよびジェット式粉碎機にて粉碎し、本発明に係る荷電制御性樹脂組成物(A1)を得た。なお、個数平均粒径1.2μm、軟化点186℃、ガラス転移点84℃、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるピーク分子量が21,000



であった。

【0257】（荷電制御性樹脂B1の製造：乳化重合法）攪拌装置を取り付けたフラスコ内に、重合開始剤（KPS）14.8質量部をイオン交換水400質量部に溶解させた開始剤溶液を仕込み、80℃の温度条件下に、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド800質量部およびメタクリルアミド1質量部からなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合を行った後、27℃まで冷却し本発明に係る荷電制御性樹脂（樹脂粒子の分散液）を得た。この荷電制御性樹脂をB1とする。B1を構成する樹脂粒子は11,000にピーク分子量を有し、この樹脂粒子の重量平均粒径は0.13μm、軟化点は131℃、ガラス転移点58℃であった。

【0258】（荷電制御性樹脂B2の製造：乳化重合法）荷電制御性樹脂B1の製造において、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド800質量部の代わりに、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド480質量部、スチレン320質量部の単量体混合物とした以外は同様にして、本発明に係る荷電制御性樹脂（樹脂粒子の分散液）を得た。この荷電制御性樹脂をB2とする。B2を構成する樹脂粒子は14,000にピーク分子量を有し、樹脂粒子の重量平均粒径は0.14μmであった。軟化点は、138℃、ガラス転移点60℃であった。

【0259】（荷電制御性樹脂B3の製造：乳化重合法）荷電制御性樹脂B1の製造において、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド（化1）800質量部の代わりに、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド480質量部、スチレン240質量部、メタクリル酸メチル80質量部の単量体混合物とした以外は同様にして、本発明に係る荷電制御性樹脂（樹脂粒子の分散液）を得た。この荷電制御性樹脂をB3とする。B3を構成する樹脂粒子は14,000にピーク分子量を有し、樹脂粒子の重量平均粒径は0.12μm、軟化点は、139℃、ガラス転移点62℃であった。

【0260】（荷電制御性樹脂C1の製造：乳化重合法）荷電制御性樹脂B1の製造において、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド800質量部およびメタクリルアミド1質量部の代わりにm-ニトロフェニルマレイミド552質量部およびパーフルオロアルキルエチルメタクリレート（ケミノックスFAMAC-C8：日本メクトロン（株）製）448質量部とした以外は、同様にして本発明に係る荷電制御剤組成物（C1）を得た。

【0261】（荷電制御性樹脂D1の製造：溶液重合法）m-ニトロフェニルマレイミド508部、パーフルオロアルキルエチルメタクリレート（ケミノックスFAMAC-C8：日本メクトロン（株）製）412質量部および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ

ン酸80質量部を、DMF中、沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合し、次いでDMFを減圧乾燥機により除去し、本発明に係る荷電制御剤（D1）を得た。

【0262】《静電荷像現象用トナー用樹脂粒子の製造例》

（ラテックス：1HMLの製造）

（1）核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。

【0263】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0264】（2）中間層の形成（第2段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、上記記載のエステル系化合物の中の例示化合物（19）（前記式19）で表される化合物以下、「例示化合物（19）」という。）72.0gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0265】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）1.6gをイオン交換水2700mlに溶解し、調製した界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）により、例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0266】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。

これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0267】（3）外層の形成（第3段重合）

上記のようにして得られたラテックス（1HM）に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300g、*n*-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0268】このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、GPC測定において138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は102nmであった。

【0269】《荷電制御性複合樹脂粒子の製造例》

（ラテックス：2HML）例示化合物（19）に代えて、荷電制御性樹脂B1、5.6gを使用して中間層の形成（第2段重合）を行ったこと以外はラテックス1HMLと同様にして、本発明に係る荷電制御性複合樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス（2HML）」とする。このラテックス（2HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は0.11μmであった。

【0270】《離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子の製造例》

（ラテックス（3HML）の調製）例示化合物（19）に加えて、5.6gの荷電制御性樹脂B1を使用して中間層の形成（第2段重合）を行ったこと以外はラテックス1HMLと同様にして、本発明に係る離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス（3HML）」とする。このラテックス（3HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、81,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子の個数平均粒径は0.12μmであった。

【0271】（ラテックス（4HML）の調製）例示化合物（19）に加えて、5.6gの荷電制御性樹脂D1を使用して中間層の形成（第2段重合）を行ったこと以外はラテックス1HMLと同様にして、本発明に係る離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス（4HML）」とする。ラテ

ックス（4HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子の個数平均粒径は0.11μmであった。

【0272】《静電荷像現像用トナーの製造例》

（静電荷像現像用トナー1の製造）*n*-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（Bk）」という。）を調製した。この着色剤分散液（Bk）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0273】上記記載の樹脂粒子の製造例で得られたラテックス（1HML）420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液（Bk）166g、および2.0gの荷電制御性樹脂粒子B1とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5モル／リットルNの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0274】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した（昇温速度：10℃／分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて塩析、凝集、融着粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が5.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃／分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した塩析、凝集、融着粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥することにより、着色粒子を得た。この着色粒子を着色粒子1とする。着色粒子1に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量％となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を1.2質量％となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、荷電制御性樹脂粒子（B1）を含有する個数平均粒径5.7μmの「静電荷像現像用トナー1Bk」を得た。

【0275】（静電荷像現像用トナー2の製造）静電荷像現像用トナー1の製造において、荷電制御性樹脂粒子B1の代わりに、荷電制御性樹脂粒子B2を使用した以外は、同様にして個数平均粒径 $5.7\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー2」とする。

【0276】（静電荷像現像用トナー3の製造）静電荷像現像用トナー1の製造において、荷電制御性樹脂粒子B1の代わりに、荷電制御性樹脂粒子B3を使用した以外は、同様にして個数平均粒径 $5.8\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー3」とする。

【0277】（静電荷像現像用トナー4の製造）静電荷像現像用トナー1の製造において、荷電制御性樹脂粒子B1の代わりに、荷電制御性樹脂粒子C1を使用した以外は、同様にして個数平均粒径 $5.8\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー4」とする。

【0278】（静電荷像現像用トナー5の製造）イオン交換水200gに5gのSDSを溶解させ、更に48gの例示化合物(19)を加え混合、溶解するまで加熱し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックス）を用いて10分間分散して離型剤を分散させてなる離型剤分散液(1)を調製した。離型剤分散液(1)における離型剤の平均粒径は、 $550\text{nm}$ であった。

【0279】静電荷像現像用トナー1の製造において、ラテックス(1HML)の代わりに、荷電制御性複合樹脂粒子（ラテックス(2HML)）を使用し、上記離型剤分散液(1)を加え、荷電制御性樹脂粒子B1を使用しない以外は、同様にして荷電制御性複合樹脂粒子を含有する個数平均粒径 $5.7\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー5」とする。

【0280】（静電荷像現像用トナー6の製造）静電荷像現像用トナー1の製造において、ラテックス(1HML)の代わりに、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子（ラテックス：3HML）を使用し、荷電制御性樹脂粒子B1を使用しない以外は、同様にして離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を含有する個数平均粒径 $5.6\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー6」とする。

【0281】（静電荷像現像用トナー7の製造）静電荷像現像用トナー1の製造において、ラテックス(1HML)の代わりに、離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子（ラテックス：4HML）を使用し、荷電制御性樹脂粒子B1を使用しない以外は、同様にして離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子を含有する個数平均粒径 $5.6\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー7」とする。

とする。

【0282】（静電荷像現像用トナー8の製造）樹脂粒子の製造例で得られたラテックス(1HML)420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液（Bk）166g、および2.0gの荷電制御性樹脂粒子B1とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。内温を $30^{\circ}\text{C}$ に調整した後、この溶液に5モル/リットルNの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0283】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、 $30^{\circ}\text{C}$ にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて $90^{\circ}\text{C}$ まで昇温した（昇温速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて塩析、凝集、融着粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が $5.5\mu\text{m}$ になった時点で、塩化ナトリウム40.2gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度 $85^{\circ}\text{C}$ にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。

【0284】さらに、荷電制御性樹脂B1（樹脂粒子の分散液）91gを添加し、3時間にわたり加熱攪拌を継続し、ラテックス(1HML)の樹脂粒子表面に荷電制御性樹脂B1層を形成させた。ここで、塩化ナトリウム40.2gを加え、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で $30^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した塩析、凝集、融着粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、 $40^{\circ}\text{C}$ の温風で乾燥することにより、着色粒子を得た。この着色粒子に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径： $10\text{nm}$ 、疎水化度：63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径： $25\text{nm}$ 、疎水化度：60）を1.2質量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、荷電制御性樹脂粒子（B1）の表面層を持つ個数平均粒径 $5.7\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー8」とする。

【0285】（静電荷像現像用トナー9の製造）静電荷像現像用トナー8の製造において、荷電制御性樹脂B1（樹脂粒子の分散液）91gを添加する代わりに荷電制御性樹脂C1（樹脂粒子の分散液）を固形分換算にして60gを添加した以外は同様にして、ラテックス(1HML)の樹脂粒子表面に荷電制御性樹脂C1層を形成させた個数平均粒径 $5.7\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー9」とする。

【0286】（静電荷像現像用トナー10の製造）静電荷像現像用トナー8の製造において、荷電制御性樹脂B

1 (樹脂粒子の分散液) 91 gを添加する代わりに荷電制御性複合樹脂粒子ラテックス (2 HML) を固形分換算にして60 gを添加した以外は同様にして、ラテックス (1 HML) の樹脂粒子表面に荷電制御性複合樹脂組成物2 HML層を形成させた個数平均粒径5.6  $\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー10」とする。

【0287】(静電荷像現像用トナー11の製造) 静電荷像現像用トナー8の製造において、荷電制御性樹脂B 1 (樹脂粒子の分散液) 91 gを添加する代わりに離型剤含有荷電制御性複合樹脂粒子ラテックス (3 HML) を固形分換算にして60 gを添加した以外は同様にして、ラテックス (1 HML) の樹脂粒子表面に離型剤含有荷電制御性複合樹脂組成物3 HML層を形成させた個数平均粒径5.7  $\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。このようにして得られた静電荷像現像用トナーを「静電荷像現像用トナー11」とする。

【0288】(静電荷像現像用トナー12の製造：懸濁重合法) スチレン165 g、*n*-ブチルアクリレート35 g、カーボンブラック10 g、荷電制御性樹脂 (A 1) 2 g、スチレン-メタクリル酸共重合体8 g、例示化合物 (19) 20 gを95℃に加熱し、TKホモミキサー (特殊機化工業社製) にて12000 rpmで均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として2, 2'-アゾビス (2, 4-バレロニトリル) 10 gを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水710 gに0.1 M磷酸ナトリウム水溶液450 gを加え、TKホモミキサーにて13000 rpmで30 攪拌しながら1.0 M塩化カルシウム68 gを徐々に加え、磷酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。

【0289】この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000 rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して個数平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の懸濁重合法による静電荷像現像用トナーを得た。これを「静電荷像現像用トナー12」とする。

【0290】(静電荷像現像用トナー13の製造：溶解懸濁法) 例示化合物 (19) 30質量部、荷電制御性樹脂 (A 1) 2質量部を酢酸エチル250質量部に加熱溶解させた後、液体窒素で急激に冷却析出させて離型剤の酢酸エチル分散液を得た。離型剤の平均粒子径は、レーザー回折/散乱粒度分布測定装置LA-700 (堀場製作所 (株) 製) で測定したところ、0.6  $\mu\text{m}$ だった。

ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、およびテレフタル酸誘導体からなるポリエステル樹脂 (Mw: 20000, Tg: 66℃, Tm: 106℃) 100質量部、カーボンブラックを8質量部、酢酸エチル80質量部をボールミルで10時間混合分散後、例示化合物 (19) の酢酸エチル分散液36質量部を加え、均一になるまでよく攪拌した。この液をA液とする。

【0291】一方、炭酸カルシウム60質量部、水40質量部をボールミルで10時間混合分散後、炭酸カルシウム分散液7質量部とセロゲンBS-H (第一工業製薬 (株) 製) の2%水溶液100質量部をクッキングミキサーMX-915C (松下電器 (株) 製) にいれて、5分間攪拌した。この液をB液とする。

【0292】攪拌機を用いて前記B液50質量部と前記A液50質量部を攪拌混合し、懸濁液とした。その後、減圧下で溶媒を除去した。次に6モル/リットルN塩酸を100質量部加えて、炭酸カルシウムを溶解除去した後、水洗、乾燥、分級して、平均粒子径5.7  $\mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーを得た。これを「静電荷像現像用トナー13」とする。

【0293】(静電荷像現像用トナー14の製造：粉砕法) スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体樹脂100質量部とカーボンブラック10質量部と例示化合物 (19) 4質量部および荷電制御性樹脂 (A 1) 2質量部とからなる静電荷像現像用トナー原材料をヘンシェルミキサーにより予備混合し、二軸押出機にて熔融混練し、ハンマーミルにて粗粉砕し、ジェット式粉砕機にて粉砕し、風力分級機にて目的の粒径分布となるまで繰返し分級した。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して個数平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の粉砕法による静電荷像現像用トナーを得た。これを「静電荷像現像用トナー14」とする。

【0294】(比較用静電荷像現像用トナー1の製造) 静電荷像現像用トナーの製造例1において、荷電制御性樹脂 (A 1) を使用しなかったこと以外は同様にして、個数平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の比較用静電荷像現像用トナー1を製造した。

【0295】(比較用静電荷像現像用トナー2の製造) 静電荷像現像用トナーの製造例1において、荷電制御性樹脂 (B 1) を使用しなかったこと以外は同様にして、個数平均粒径5.8  $\mu\text{m}$ の比較用静電荷像現像用トナー2を製造した。

【0296】得られたトナーについて表1に示す。

【0297】

【表1】

トナー 番号	荷電 制御性 樹脂	凝集粒子表面の 荷電制御樹脂層	界面 活性剤 (ppm)	金属 元素 (ppm)	個数 平均 粒径	形状係数 1.2~1.6の 範囲の個数%	角がない トナーの 比率	m1+m2
1	B1	なし	75	5600	5.7	68	61	77
2	B2	なし	68	4200	5.7	71	58	74
3	B3	なし	83	3400	5.8	69	54	76
4	C1	なし	88	4900	5.8	66	60	66
5	B1	なし	87	8400	5.7	72	63	75
6	B1	なし	91	7430	5.6	70	61	70
7	D1	なし	9	6570	5.6	73	65	67
8	B1	あり	11	270	5.7	69	60	72
9	C1	あり	16	460	5.7	66	58	65
10	B1	あり	19	330	5.6	65	56	75
11	B1	あり	29	440	5.7	67	59	77
12	A1	なし	0	220	5.8	41	84	44
13	A1	なし	0	160	5.7	54	89	48
14	A1	なし	0	0	5.8	51	14	37
比較1	無し	なし	0	0	5.8	50	13	38
比較2	無し	なし	84	11000	5.8	68	54	74

## 【0298】《キャリアの製造》

(キャリア1の製造)

(フェライト芯材の製造) MnOを22mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及びバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、平均グレイン径5.2μm、抵抗4.3×10<sup>8</sup>のフェライト芯材粒子を得た。

【0299】(樹脂被覆工程) まず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、CHMA/MMA(共重合比5/5)の共重合体を合成し、体積平均一次粒径0.1μm、重量平均分子量(Mw)200,000、数平均分子量(Mn)91,000、Mw/Mn=2.2、軟化点温度(Tsp)230℃及びガラス転移温度(Tg)110℃樹脂微粒子を得た。なお、前記樹脂微粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマー量を502ppmとした。次に、フェライト芯材粒子100質量部と、前記樹脂微粒子2質量部とを、攪拌羽根付き高速攪拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して、機械的衝撃力の作用を使用して平均粒径31μm、体積平均で45μm以上の成分が3.5質量%、飽和磁化2.94×10<sup>-5</sup>Wb・m/kgの樹脂被覆キャリアを得た。なお、得られた樹脂被覆キャリアの被覆樹脂全体に対する残存モノマー量は150ppm、被覆樹脂全体に対する残存界面活性剤量は、24ppmであった。

【0300】静電荷像現像用トナー1~14および比較用静電荷像現像用トナー1、2をキャリア1と静電荷像現像用トナー濃度6質量%となるよう混合し、本発明の

現像剤1~14および比較用現像剤1、2を得た。

20 【0301】上記の現像剤の各々について下記のような評価を行ない、試料1~14、比較の試料1、2を得た。

【0302】《現像剤の評価》市販のデジタル複写機コニカ7065を使用し、下記の実写評価を実施した。

【0303】(1)最高画像濃度

25mm×25mmのソリッド画像を形成し、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて転写紙白地部に対する相対画像濃度を測定した。画像は、高温高湿環境下(温度33℃、相対湿度80%)と低温低湿下(温度10℃、相対湿度20%)でそれぞれ形成し、最高画像濃度の差を「環境差」を評価した。

【0304】(2)かぶり

高温常湿環境下(温度33℃、相対湿度50%)において、画素率が15%の条件で連続して1000枚印字した後、電源をオフにして2時間休止するモードを100回(合計100,000枚)にわたり繰り返して行い、形成画像を逐次観察して、目視で画像汚れ(かぶり)が認められた時点の枚数を測定した。

【0305】(3)転写率

40 高温常湿環境下(温度33℃、相対湿度50%)において感光体上に60mg/cm<sup>2</sup>の画像を形成し、転写剤である紙に転写された単位面積当たりの付着量を測定した。画像濃度の均一性の観点から80%以上の転写率が好ましい。

【0306】(4)ハーフトーンの質感

転写率低下の影響と微細ドットの均一性を「ハーフトーンの質感」にて評価した。高温常湿環境下(温度33℃、相対湿度50%)においてハーフトーンの質感を目視で判定した。20人中15人以上が優れるとしたものを「◎」、20人中10人以上が優れるとしたものを

「○」、「優れる」と判定したのが20人中3人未満を「×」とした。色目の評価は、目視で判定した。

#### 【0307】(5) 文字潰れ

細線の再現性、画像の先鋭性を高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50％）において画像を出し、文字潰れで評価した。3ポイント、5ポイントの文字画像を形成し、下記の判断基準で評価した。

#### 【0308】

◎：3ポイント、5ポイントとも明瞭であり、容易に判読可能

○：3ポイントは一部判読不能、5ポイントは明瞭であり、容易に判読可能

×：3ポイントは殆ど判読不能、5ポイントも一部あるいは全部が判読不能

#### (6) 静電荷像現像用トナースペント

100万枚の実写テスト終了後にキャリアへ融着した静電荷像現像用トナーをアセトンで溶出、100mlに希釈した後、500nmの吸光度を測定した。吸光度90％以上を◎、80～90％未満を○、65～80％を△、65％未満を×とした。静電荷像現像用トナー粒子の融着は走査型電子顕微鏡にて観察した。

#### 【0309】(7) 最低定着温度

加熱ローラーの温度（定着温度）を120℃から200℃まで5℃刻みで変化（上昇）させて形成した定着画像の各々について、下記に示す定着率を測定し、下記に示す定着率が90％に達したときの加熱ローラーの温度を

最低定着温度とした。

【0310】(定着率)「メンディングテープ」（住友3M社製）を定着画像に貼付けた後に剥離し、その前後における画像濃度を反射型濃度計（マクベス社製）で測定し、その比率（貼付剥離後の画像濃度／貼付剥離前の画像濃度）を「定着率」とした。

#### 【0311】(8) ホットオフセット発生温度：

定着装置のクリーニング機構を取り外し、定着画像を形成した直後に白紙の転写紙を定着装置（ローラー間）に通し、加熱ローラー周期の画像汚れが生ずるか否かを目視により観察する操作を、加熱ローラーの温度（170℃から240℃まで5℃刻み）において行い、画像汚れが生じたときの最低の設定温度（オフセット発生温度）を求めた。

#### 【0312】(9) 巻き付き発生温度

加熱ローラーの温度（定着温度）を200℃から110℃まで5℃刻みに変化（下降）させ、各設定温度において、画像の先端部（縦方向に先端から3mmの部分）に20mmの幅でベタ画像部を有する原稿を使用して定着画像を形成し、当該定着画像を有する転写紙が加熱ローラーに巻き付いたときの最高温度（巻き付き発生温度）を測定した。

【0313】上記の評価から得られた結果を表2に示す。

#### 【0314】

#### 【表2】

試料 No.	最高画像濃度		かぶり 発生 枚数	転写率 (%)	ハーフトーン 質感	文字 潰れ	トナースペント	最低 定着 温度 (℃)	ホット オフセット 発生温度 (℃)	巻き付き 発生温度 (℃)
	高温高湿	低温低湿								
1	1.42	1.41	9万	94	◎	◎	○	160	230	135
2	1.41	1.39	8万	93	◎	◎	◎	155	235	130
3	1.44	1.41	8万	92	◎	◎	◎	150	240	130
4	1.38	1.31	6万	86	○	◎	△	165	220	140
5	1.45	1.42	8万	91	◎	◎	○	160	225	130
6	1.46	1.43	8万	90	◎	◎	◎	150	230	130
7	1.39	1.31	6万	87	○	○	○	155	220	130
8	1.41	1.38	9万	91	◎	◎	○	160	220	135
9	1.35	1.31	7万	88	○	◎	△	165	220	135
10	1.41	1.34	8万	91	◎	◎	○	155	220	130
11	1.42	1.35	8万	93	◎	◎	◎	150	230	130
12	1.37	1.32	6万	90	○	○	○	160	220	135
13	1.38	1.32	6万	91	○	○	○	155	220	135
14	1.34	1.31	6万	82	○	○	○	165	220	135
比較1	1.34	0.99	5千	68	×	×	×	165	220	135
比較2	1.33	1.02	1万	71	×	×	×	155	220	135

【0315】表2より、比較の試料と比べて本発明の静電荷像現像用トナーを用いた現像剤は、最高画像濃度、かぶり発生枚数、転写率、ハーフトーンの質感、文字潰れ、静電荷像現像用トナースペント、最低定着温度、ホットオフセット発生温度、巻き付き発生温度などの諸特性において優れていることが明らかである。

#### 【0316】

【発明の効果】本発明により、高温高湿下、低温低湿下でも画像濃度が高く、転写率、ハーフトーンの質感等が良好であり、かぶり発生、文字潰れ、トナースペントが少なく、また、定着時の諸特性が良好な静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することが出来た。

57

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【図2】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図を表す。

## 【符号の説明】

8 記録材

58

10 加熱ローラ

11 芯金

12 被覆層

13 加熱部材

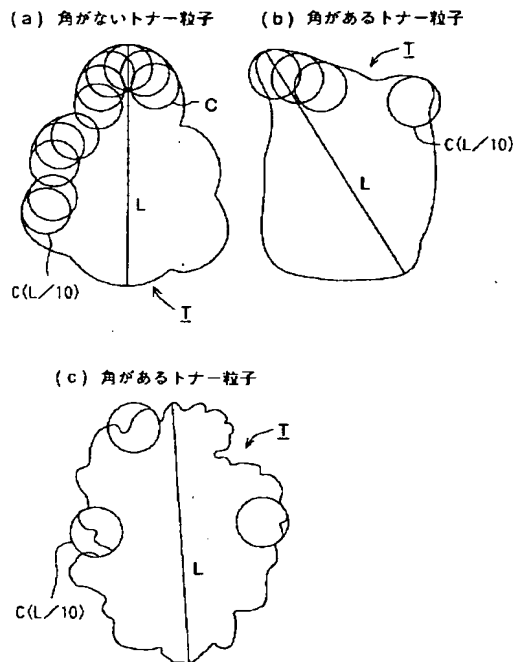
20 加圧ロール

21 芯金

22 被覆層

T 記録材上に形成されたトナー像

【図1】



【図2】

